

Attorney Docket No. 1567.1014/MDS/JGM

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:

YongJu JUNG, et al.

Application No.: To be assigned

Group Art Unit: To be assigned

Filed: August 1, 2001

Examiner: To be assigned

For: LITHIUM-SULFUR BATTERIES

#5



**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN  
APPLICATION IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. §1.55**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. §1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No. 2000-44901  
Filed: August 2, 2000

Korean Patent Application No. 2000-44900  
Filed: August 2, 2000

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: August 1, 2001

By: \_\_\_\_\_

Michael D. Stein  
Registration No. 37,240

700 11th Street, N.W., Ste. 500  
Washington, D.C. 20001  
(202) 434-1500

Attorney Docket No. 1567.1014/MDS/JGM

대한민국 특허청  
KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE

1c857 U.S. PTO

09/918463



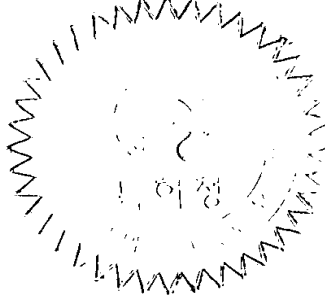
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 44900 호  
Application Number

출원년월일 : 2000년 08월 02일  
Date of Application

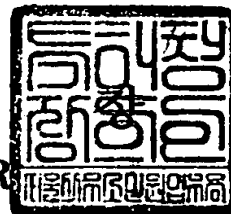
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s)



2000 년 10 월 25 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서	
【권리구분】	특허	
【수신처】	특허청장	
【참조번호】	0001	
【제출일자】	2000.08.02	
【발명의 명칭】	고용량 리튬-황 전지	
【발명의 영문명칭】	HIGH CAPACITY LITHIUM-SULFUR BATTERIES	
【출원인】		
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사	
【출원인코드】	1-1998-001805-8	
【대리인】		
【성명】	김원호	
【대리인코드】	9-1998-000023-8	
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7	49-1998065833-7
【대리인】		
【성명】	김은진	
【대리인코드】	9-1998-000134-0	
【포괄위임등록번호】	2000-041944-2	
【발명자】		
【성명의 국문표기】	정용주	
【성명의 영문표기】	JUNG, Yong Ju	JUNG, Yong Ju
【주민등록번호】	680501-1657714	
【우편번호】	305-503	
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강마을아파트 202동 602호	
【국적】	KR	
【발명자】		
【성명의 국문표기】	최윤석	
【성명의 영문표기】	CHOI, Yun Suk	
【주민등록번호】	630314-1036419	
【우편번호】	330-090	
【주소】	충청남도 천안시 쌍용동 일성아파트 507동 401호	
【국적】	KR	

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 최수석  
**【성명의 영문표기】** CHOI, Su Suk  
**【주민등록번호】** 681010-1804827  
**【우편번호】** 330-220  
**【주소】** 충청남도 천안시 백석동 현대아파트 105동 1002호  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 이제완  
**【성명의 영문표기】** LEE, Jea Woan  
**【주민등록번호】** 700920-1357214  
**【우편번호】** 330-050  
**【주소】** 충청남도 천안시 영성동 47-24  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 황덕철  
**【성명의 영문표기】** HWANG, Duck Chul  
**【주민등록번호】** 701104-1173110  
**【우편번호】** 330-300  
**【주소】** 충청남도 천안시 성성동 508번지  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 김주석  
**【성명의 영문표기】** KIM, Joo Soak  
**【주민등록번호】** 720625-1343827  
**【우편번호】** 330-300  
**【주소】** 충청남도 천안시 성성동 508번지  
**【국적】** KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 김원호 (인) 대리인  
 김은진 (인)

**【수수료】**

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	3	면	3,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	22	항	813,000	원
【합계】	845,000 원			
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 고용량 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 이 리튬-황 전지는 리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질을 포함하는 음극, 황 원소,  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 균에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극 및 리튬염과 약한 극성 용매 및 강한 극성 용매의 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함한다. 상기 리튬-황 전지를 ... 환원시, 0.1 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리의 첫 번째 환원 피크가 2.4~2.0 V 전압에서 나타난다.

상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물,  $\text{R}_1\text{OR}_2$  ( $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 균에서 선택되는 약한 극성 용매와  $\text{R}_1(\text{CO})_n\text{R}_2$ ,  $\text{R}_1(\text{CO})_n\text{R}_2\text{OR}_3$ ,  $\text{R}_1(\text{CO}_2)_n\text{R}_2$ ,  $\text{R}_1(\text{CO}_2)_n\text{R}_2\text{OR}_3$ ,  $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$  ( $n \geq 1$ ,  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매, 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 균에서 선택되는 강한 극성 용매를 포함한다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

리튬황전지, 전해액, 고용량

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

고용량 리튬-황 전지{HIGH CAPACITY LITHIUM-SULFUR BATTERIES}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 리튬-황 전지의 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)를 나타낸 그래프.

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<2> [산업상 이용 분야]

<3> 본 발명은 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고용량 리튬-황 전지에 관한 것이다.

<4> [종래 기술]

<5> 리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-Sulfur combination)을 가지는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입 및 탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지로서, 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.

<6> 상기 리튬-황 전지에서 전해액으로는 폴리설파이드를 용해할 수 있는 물질을 사용

한다.

- <7> 미국 특허 제 6,030,720 호(PolyPlus Battery사)에는 리튬-황 전지용 전해액으로  $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$  ( $n$ 은 2 내지 10이고,  $R_1$  및  $R_2$ 는 알킬 또는 알콕시기이다)의 화합물을 주 용매로, 주계-수(donor number)가 15 이상인 용매를 공용매로 포함하는 복합 용매가 기술되어 있다. 또한, 크라운 에테르, 크립탄드(cryptand), 도너 용매(donor solvent) 중 적어도 하나를 가진 용매를 포함하는 액체 전해액이 기술되어 있다. 아울러, 상기 리튬-황 전지를 방전한 후, 결과적으로 캐소라이트(catholyte)가 되는 전해액이 기술되어 있다. 그러나 이 전지의 용량이 만족할만한 수준에 이르지 못하는 문제점이 있다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <8> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 ~~상기 용량~~ 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

**【발명의 구성 및 작용】**

- <9> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 금속 또는 리튬-합금의 음극 활물질 발명을 포함하는 음극; 황 원소,  $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극; 및 리튬염과 약한 극성 용매 및 강한 극성 용매의 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함한다.
- <10> 상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헥테로사



이클릭 화합물,  $R_1OR_2$ ( $R_1$  및  $R_2$ 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 약한 극성 용매와  $R_1(CO)_nR_2$ ,  $R_1(CO)_nR_2OR_3$ ,  $R_1(CO_2)_nR_2$ ,  $R_1(CO_2)_nR_2OR_3$ ,  $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ ( $n \geq 1$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매, 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극성 용매를 포함한다.

<11> 상기 양극은 전이 금속, IIIA족, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금 중 하나 이상의 첨가제를 더욱 포함할 수도 있다.

상기 리튬-황 전지를 방전시키면, 양극에서 폴리설파이드( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ , 여기서  $n \geq 2$ )나 설파이드( $S^{-2}$ )가 생성되어 전해액에 용해된 상태로 존재한다. 하지만 국부적으로 이들의 농도가 전해질에 대한 용해도를 초과할 경우 침전 현상이 일어날 수 있다. 양극 물질 중의 하나인 황 원소의 전해질에 대한 용해도는  $0.5 \text{ mM}$  이상이 바람직하고 높은 용량의 전지 제조를 위해서는 폴리설파이드( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ , 여기서  $n \geq 2$ )의 황 원소(atomic sulfur) 농도는 적어도  $2 \text{ M}$  이상이 바람직하다.

<13> 상기 리튬-황 전지를 환원(충전)시키면 첫 환원 반응시  $0.1 \text{ mV/s}$  이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry)의 첫 번째 환원(방전) 피크가  $2.4 \sim 2.0 \text{ V}$  전압에서 나타나고, 두 번째 환원(방전) 피크는  $2.2 \sim 1.7 \text{ V}$  전압에서 나타나며, 첫 산화(충전) 피크는  $1.8 \text{ V}$  전압 이상에서 나타난다.

<14> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

- <15> 본 발명은 고용량을 나타내는 리튬-황 전지를 제공한다. 고용량 리튬-황 전지를 제공하기 위해서는 우선적으로 황의 이용율을 높여야 하며, 황의 이용율을 높이기 위해서는 적절한 전해질 용매의 선정과 복합 양극의 설계와 제조가 필수적이다.
- <16> 리튬-황 전지에서 전해질은 지지 전해염(supporting electrolyte)인 리튬염과 유기 용매를 포함한다. 이 유기 용매는 황 원소( $S_8$ )와 폴리설파이드( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ , 여기서  $n \geq 2$ )를 잘 용해하여야 하고, 리튬 음극과는 친화성이 좋아야 한다. 이론적으로 완전히 산화된 상태(fully oxidized state)인 황 원소는 비극성 물질이므로 비극성 용매나 약한 극성 용매에 녹는다. 황 원소의 방전 생성물인 폴리설파이드( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ , 여기서  $n \geq 2$ )나 설파이드( $S^{2-}$ )의 황 산화수는 0 보다 크고 -2 보다 작다[이때, 산화수는 (전하량/ 황 사슬 길이(sulfur chain length)로 정의한다]. 황의 산화수가 0에 가까운 폴리설파이드는 약한 극성 용매에도 용해되리라 예상되지만 황의 산화수가 -1 이상의 폴리설파이드를 용해시키기 위해서는 반드시 강한 극성 용매가 요구된다. 따라서 넓은 산화수 범위의 폴리설파이드를 용해시키기 위해서는 기본적으로 약한 극성용매와 강한 극성용매를 포함하는 혼합용매를 전해액으로 사용하는 것이 요구된다. 일반적으로 폴리설파이드의 용해도가 높을수록 전지의 방전용량은 크다. 리튬-황 전지가 높은 용량과 좋은 수명을 가지기 위해서는 방전 중에 형성될 수 있는 침전상태의 폴리설파이드( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ , 여기서  $n \geq 2$ )나 설파이드( $S^{2-}$ )가 충전 시에 전기화학 반응에 참여할 수 있도록 하는 적절한 유기 전해액의 선택이 필수적이다. 특히 대부분 침전 상태로 존재할 것으로 예상되는 황 사슬 길이가 짧은  $Li_2S$ ,  $Li_2S_2$ 가 충전 시에 양극의 전기화학 반응에 참여할 수 있게 하는 유기 전해액을 사용해야 고용량의 리튬-황 전지가 제조될 수 있다.  $Li_2S$ ,  $Li_2S_2$ 는 전해액에 녹아있는 황 사슬 길이가 긴 폴리설파이드와 동일상 화학반응(Homogeneous

chemical reaction)을 거쳐 전기화학 반응에 참여할 것으로 판단된다.

<17> 본 발명에서는 이러한 전해질의 용매로 약한 극성 용매(weak polar solvent)와 강한 극성 용매(strong polar solvent)의 혼합 유기 용매를 사용한다. 약한 극성 용매로는 아릴 화합물, 사이클릭 화합물과 N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물,  $R_1OR_2$  ( $R_1$  및  $R_2$ 는 알킬이며, 사이클릭 에테르 또는 비환형 에테르 형태임), 비환형 카보네이트(acyclic carbonate), 유전 상수(dielectric constant)가 15보다 작은 용매, 황 원소(elemental sulfur)를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매(aprotic solvent)를 포함한다. 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디옥솔란, 테트라하이드로퓨란, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-디메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 등을 들 수 있다. 강한 극성 용매로는  $R_1(CO)_nR_2$ ,  $R_1(CO)_nR_2OR_3$ ,  $R_1(CO_2)_nR_2$ ,  $R_1(CO_2)_nR_2OR_3$ ,  $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$  ( $n \geq 1$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매나 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매, 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매를 포함한다. 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide),  $\gamma$ -부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설펜, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설펜사이드 등을 들 수 있다.

<18> 또한, 공용매로 루이스 산이나 루이스 염기 역할을 하는 용매를 더욱 사용할 수 있다. 공용매인 루이스 산의 구체적인 예로는 메탄올, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 니트로메탄, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄설폰산, 설펜디옥사이드 또는 보론 트리플루오라이드를 들 수 있고, 루이스 염기의 구체적인 예로는 헥사메틸포

스포르아마이드, 피리딘, N,N-디에틸아세트아마이드, N,N-디에틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 테트라메틸우레아, N,N-디메틸아세트아마이드, N,N-디메틸포름아마이드, 트리부틸포스페이트, 트리메틸포스페이트 N,N,N',N'-테트라에틸설포아마이드, 테트라메틸렌디아민, 테트라메틸프로필렌디아민 또는 펜타메틸디에틸렌트리아민을 들 수 있다.

<19> 상기 지지 전해염인 리튬염으로는 리튬 트리플루오로메탄설포나이드(lithium trifluoromethansulfonimide), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate), LiPF<sub>6</sub> 또는 LiBF<sub>4</sub> 등을 사용한다.

<20> 본 발명의 리튬-황 전지에서 양극으로는 황 계열 물질인 황 원소, Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>(n ≥ 1), 유기황 화합물(organosulfur compound) 또는 탄소-황 폴리머[(C<sub>2</sub>S<sub>x</sub>)<sub>n</sub>, 여기서 x=2.5-50, n ≥ 2] 하나 이상을 사용할 수 도 있다. 또한 상기 양극은 전이 금속, IIIA족, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금 중 하나 이상의 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 전이 금속으로는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg 등이 포함되고, 상기 IIIA족 금속으로는 Al, Ga, In, Tl 등이 포함되고 상기 IVA족 금속으로는 Si, Ge, Sn, Pb 등이 포함된다.

<21> 본 발명의 양극은 황 화합물, 또는 선택적으로 첨가제와 함께 전자가 양극 극판 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 전기 전도성 도전재를 더욱 포함한다. 상기 도전재로는 특히 한정하지 않으나, 카본(예: 상품명: 슈퍼-P), 카본 블랙과 같은 전도성 물질 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤과 같은 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

<22> 또한, 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시킬 수 있는 바인더를 더욱 포함할 수 있으며, 그 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블랜드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

<23> 본 발명의 양극을 제조하기 위해서는 먼저, 슬러리를 제조하기 위한 용매에 바인더를 용해시킨 다음, 도전재를 분산시킨다. 슬러리를 제조하기 위한 용매로는 황-화합물, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 대표적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이소프로필알콜 등을 사용할 수 있다. 다음으로 황-화합물인 황 원소,  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기-황 화합물, 탄소-황 폴리머 중에서 하나 이상을 선택하고 또는 선택적으로 첨가제를  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  등을 선택하여, 상기 도전재가 분산된 슬러리에 다시 균일하게 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조한다. 슬러리에 포함되는 용매, 황-화합물 또는 선택적으로 첨가제의 양은 본 발명에 있어서 특별히 중요한 의미를 가지지 않으며, 단지 슬러리의 코팅이 용이하도록 적절한 점도를 가지면 충분하다.

<24> 이와 같이 제조된 슬러리를 집전체에 도포하고, 진공 건조하여 양극 극판을 형성한 후 이를 전지 조립에 사용한다. 슬러리는 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 양극 극판의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅하면 충분하고, 상기 집전체로는 특히 제한하지 않으나 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용하는 것

이 바람직하며, 카본-코팅된 알루미늄 집전체를 사용하면 더욱 바람직하다. 탄소가 코팅된 Al 기판을 사용하는 것이 탄소가 코팅되지 않은 것에 비해 활물질에 대한 접착력이 우수하고, 접촉 저항이 낮으며, 알루미늄의 폴리설퍼이드에 의한 부식을 방지할 수 있는 장점이 있다.

<25> 본 발명의 리튬-황 전지는 음극으로 리튬 금속 또는 리튬/알루미늄 합금과 같은 리튬 합금 전극을 사용한다. 또한, 리튬-황 전지를 충전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더이상 참여할 수 없는 상태의 황을 말하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설퍼이드를 음극으로 사용할 수도 있다.

<26> 리튬-황 전지에서, 상기 극판의 기공도는 전해액의 함침량과 관련이 있으므로 매우 중요하다. 기공도가 너무 낮으면 극판으로 방전이 일어나지 않음에 따라 리튬-폴리설퍼이드의 농도가 매우 높아져 침전이 너무 쉽게 형성됨에 따라 황의 이용율이 떨어질 가능성이 매우 높고, 기공도가 너무 높으면 합제밀도가 낮아져 높은 용량의 전지를 제조하기 힘들다. 바람직한 양극 극판의 기공도는 전체 양극 극판 부피의 2% 이상, 더욱 바람직하게는 5% 이상, 가장 바람직하게는 10 내지 40%이다.

<27> 빠른 물질 이동(mass transfer) 역시 폴리설퍼이드의 침전 현상을 완화시키기 위해서 매우 유리한데 이를 위해서는 점도가 낮은 전해액의 선정이 요구된다.

<28> 상술한 구성의 본 발명의 리튬-황 전지의 전기화학적 거동은 사이클릭 볼타메트리

(cyclic voltammetry) 분석법을 통해서도 측정되었다. 사이클릭 볼타메트리는 전지를 OCV(open circuit voltage)에서 1.5 내지 1.8 V까지 네가티브(negative) 방향으로 전압을 스캔한 후, 1.5 내지 1.8 V에서 2.4 내지 3.0 V까지 포지티브(positive) 방향으로 전압을 스캔한 다음, 다시 2.4 내지 3.0 V에서 처음 OCV까지 네가티브 방향으로 전압을 스캔하여 측정한다. 이때, 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)은 2 V/초~0.0001 mV/초 사이의 다양한 스캔속도에서 얻었다.

<29> 산화 환원 피크를 측정한 결과, 본 발명의 리튬-황 전지는 첫 환원시(방전) 0.1 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리의 첫 환원 피크가 2.4~2.0 V 전압에서 나타나며, 두 번째 환원 피크는 2.2~1.7 V 전압에서 나타나고, 첫 산화 피크는 1.8 V 전압 이상에서 나타난다.

<30> 본 발명의 리튬-황 전지를 방전시키면, 양극에서 폴리설파이드( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ , 여기서  $n \geq 2$ )나 설파이드( $S^{-2}$ )가 생성되어 전해액에 용해된 상태로 존재한다. 하지만 국부적으로 이들의 농도가 전해질에 대한 용해도를 초과할 경우 침전현상이 일어날 수 있다. 상기 리튬-황 전지의 양극 활물질은 황 원소,  $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기 황 화합물 및 탄소-황 폴리머 중에서 하나 이상의 황 계열 물질로 되어있고, 이들 활물질은 전지 내에서 고체 또는 전해질에 용해된 상태로 존재한다. 이때, 양극 활물질로 황 원소를 사용하는 경우에는 전해질에 5 mM 이상 용해되며, 황 원소(atomic sulfur) 농도를 측정하면, [S]는 2 M 이상이다. 상기 황 원소 농도 [S]란, 황이  $S_6^{2-}$ 의 형태로 존재하는 것을 모두 S의 농도로 계산한 값을 말한다. 예를 들어 설명하면, 1 M  $S_6^{2-}$ 의 황 원소 농도 [S]는 6 M이 된다.

<31> 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의

바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<32> (실시예 1)

<33> 황 원소 60 중량%와 도전재로 슈퍼-P 20 중량% 및 바인더로 폴리(비닐 아세테이트)

20 중량%를 아세토니트릴 용매에서 혼합하여 리튬-황 전지용 양극 혼합 슬러리를 제조하

였다. 이 슬러리를 탄소-코팅된 Al 전류 집전체에 코팅하고, 슬러리가 코팅된 전류 집

전체를 12시간 이상 진공 하에서 건조하여 양극판을 제조하였다. 양극판과 진공 건조된

세퍼레이터를 글로브 박스로 옮기고, 양극판 위에 1M  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 가 용해된 디옥솔란

(DOL), 디메톡시에탄(DME), 디글라임(DG) 및 설포란(SL)(5 : 2 : 2 : 1부피비) 혼합 전해

액의 전해액을 적당량 떨어뜨렸다. 세퍼레이터를 상기 양극판 위에 놓고 전해액을 조금씩 더

하였다. 그 위에 음극으로 리튬 전극을 얹고, 이 셀을 0.1 C 속도로 충방전하였다. 이

때, 컷-오프 전압은 1.5~2.8 V으로 하였다.

<34> 조립된 전지를 OCV에서 1.5 V까지 네가티브(negative) 방향으로 전압을 스캔한 후,

1.5 V에서 2.8 V까지 포지티브(positive) 방향으로 전압을 스캔한 다음, 다시 2.8 V에서

처음 OCV까지 네가티브 방향으로 전압을 스캔하였다. 이때, 스캔 속도는 0.05 mV/초로

하였다.

<35> 전압을도 1에서, a는 환원 피크를 나타내며, b는 산화 피크를 나타낸다. 도 1에

나타낸 것과 같이, 실시예 1의 리튬-황 전지는 첫 번째 환원 피크가 약 2.3 V 전압에서,

두 번째 환원 피크가 약 1.9 V 전압에서 나타나며, 첫 번째 산화 피크가 약 2.6 V 전압

에서 나타남을 알 수 있다.



【발명의 효과】

<36> 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬-황 전지는 높은 용량을 나타낸다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질을 포함하는 음극;

황 원소,  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극; 및

리튬염과 약한 극성 용매 및 강한 극성 용매의 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함하는 고용량 리튬-황 전지로서,

상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물,  $\text{R}_1\text{OR}_2$  ( $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 약한 극성 용매와  $\text{R}_1(\text{CO})_n\text{R}_2$ ,  $\text{R}_1(\text{CO})_n\text{R}_2\text{OR}_3$ ,  $\text{R}_1(\text{CO}_2)_n\text{R}_2$ ,  $\text{R}_1(\text{CO}_2)_n\text{R}_2\text{OR}_3$ ,  $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$  ( $n \geq 1$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매, 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극성 용매를 포함하는 것이며,

상기 리튬-황 전지를 환원시, 0.5 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리의 첫 번째 환원 피크가 2.4~2.0 V 전압에서 나타나는 것인 고용량 리튬-황 전지.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 양극은 전이 금속, IIIA족, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금 중 하나 이상의 첨가제를 더욱 포함하는 것인 고용량 리튬-황 전지.

## 【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 고체 또는 전해액에 용해된 상태인 것인 고용량 리튬-황 전지.

## 【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 전해질은 루이스 산이나 루이스 염기인 공용매를 더욱 포함하는 것인 고용량 리튬-황 전지.

## 【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 트리플루오로메탄설포네이트, 리튬 트리플레이트, 리튬 퍼클로레이트,  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{LiBF}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 고용량 리튬-황 전지.

## 【청구항 6】

리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질을 포함하는 음극;

황 원소,  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극; 및

리튬염을 포함하고, 방전될 때 양극에서 폴리설파이드( $\text{S}_n^{-1}$ ,  $\text{S}_n^{-2}$ , 여기서  $n \geq 2$ )나 설파이드( $\text{S}^{-2}$ )가 생성되는 전해질

을 포함하는 고용량 리튬-황 전지로서,

상기 리튬-황 전지를 환원시, 1.0 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리  
의 첫 번째 환원 피크 전압이 전압 2.4~2.0 V인 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 7】**

제 6 항에 있어서, 상기 양극은 전이 금속, IIIA족, IVA족 금속, 이들의 황 화합물  
및 이들의 합금 중 하나 이상의 첨가제를 더욱 포함하는 것인 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 8】**

제 6 항에 있어서, 상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포  
함된 헤테로사이클릭 화합물,  $R_1OR_2$  ( $R_1$  및  $R_2$ 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가  
15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선  
택되는 약한 극성 용매와  $R_1(CO)nR_2$ ,  $R_1(CO)nR_2OR_3$ ,  $R_1(CO_2)nR_2$ ,  $R_1(CO_2)nR_2OR_3$ ,  $R_1(CH_2$   
 $CH_2O)nR_2$  ( $n \geq 1$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시자)의 구조를  
가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매, 리튬 폴리설파이드나 리  
튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극  
성 용매를 포함하는 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 9】**

제 6 항에 있어서, 상기 전해질은 루이스 산이나 루이스 염기인 공용매를 더욱 포  
함하는 것인 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 10】**

제 6 항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 트리플루오로메탄설포네이트, 리튬 트리플

레이트, 리튬 퍼클로레이트,  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{LiBF}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 11】**

리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극은 황 원소,  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극; 및

리튬염을 포함하고, 방전될 때 양극에서 폴리설파이드( $\text{S}_n^{-1}$ ,  $\text{S}_n^{-2}$ , 여기서  $n \geq 2$ )나 설파이드( $\text{S}^{-2}$ )가 생성되는 전해질을 포함하는 고용량 리튬-황 전지로서,

상기 리튬-황 전지를 환원시, 0.1 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리

측정에서의 두 번째 환원 피크가 2.2~1.7 V 전압에서 나타나고, 첫 번째 산화 피크는 -1.8 V 전압에서

나타나는 것인 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 12】**

제 11 항에 있어서, 상기 양극은 전이 금속, IIIA족, IVA족 금속, 이들의 황 화합물 및 이들의 합금 중 하나 이상의 첨가제를 더욱 포함하는 것인 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 13】**

제 11 항에 있어서, 상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물,  $\text{R}_1\text{OR}_2$  ( $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택

택되는 약한 극성 용매와  $R_1(CO)nR_2$ ,  $R_1(CO)nR_2OR_3$ ,  $R_1(CO_2)nR_2$ ,  $R_1(CO_2)nR_2OR_3$ ,  $R_1(CH_2CH_2O)nR_2$  ( $n \geq 1$ ,  $R_1, R_2, R_3$ 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매, 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극

성 용매를 포함하는 고용량 리튬-황 전지.

#### 【청구항 14】

제 11 항에 있어서, 상기 전해질은 루이스 산이나 루이스 염기인 공용매를 더욱 포함하는 것인 고용량 리튬-황 전지.

#### 【청구항 15】

제 11 항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 트리플루오로메탄설포네이미드, 리튬 트리플루오로메탄설포네이레이트, 리튬 퍼클로레이트,  $LiPF_6$  및  $LiBF_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 고용량 리튬-황 전지.

#### 【청구항 16】

리튬 금속 또는 리튬 합금의 음극 활물질을 포함하는 음극;

황 원소,  $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질 및 전기적으로 도전성 물질을 포함하는 양극; 및

리튬염을 포함하고, 방전될 때 양극에서 폴리설파이드( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ , 여기서  $n \geq 2$ )나 설파이드( $S^{-2}$ )가 생성되는 전해질

을 포함하는 고용량 리튬-황 전지로서,

상기 리튬-황 전지를 환원시, 0.5 mV/s 이하의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타메트리의 첫 번째 환원 피크가 2.2~1.7 V 전압에서 나타나고, 첫 번째 산화 피크는 1.8 V 전압 이상에서 나타나는 것이며,

상기 황 원소는 전해액에 0.5 mM 이상 용해하며, 상기 전해액에 용해되어 있는 황 원소 농도인 [S]는 2 M 이상인 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 17】**

제 16 항에 있어서, 상기 양극은 전이 금속, IIIA족, IVA족 금속; 이들의 황 화합물 및 이들의 합금 중 하나 이상의 첨가제를 더욱 포함하는 것인 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 18】**

제 16 항에 있어서, 상기 전해질은 아릴 화합물, 사이클릭 화합물, N, O 및 S가 포함된 헤테로사이클릭 화합물,  $R_1OR_2$  ( $R_1$  및  $R_2$ 는 알킬), 비환형 카보네이트, 유전 상수가 15보다 작은 용매, 황 원소를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 약한 극성 용매와  $R_1(CO)nR_2$ ,  $R_1(CO)nR_2OR_3$ ,  $R_1(CO_2)nR_2$ ,  $R_1(CO_2)nR_2OR_3$ ,  $R_1(CH_2CH_2O)nR_2$  ( $n \geq 1$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 는 알킬, 아릴, 알릴, 알케닐, 알키닐, 알콕시기)의 구조를 가진 용매, 사이클릭 카보네이트, 유전 상수가 15보다 큰 용매, 리튬 폴리설파이드나 리튬 설파이드를 용해시킬 수 있는 비양성자성 용매로 이루어진 군에서 선택되는 강한 극성 용매를 포함하는 고용량 리튬-황 전지.

**【청구항 19】**

제 16 항에 있어서, 상기 전해질은 루이스 산이나 루이스 염기인 공용매를 더욱 포함하는 것인 고용량 리튬-황 전지.

## 【청구항 20】

제 16 항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 트리플루오로메탄설포네이트, 리튬 트리플레이트, 리튬 퍼클로레이트,  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{LiBF}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 고용량 리튬-황 전지.

## 【청구항 21】

제 17 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au 및 Hg로 이루어진 군에서 선택되는 것인 고용량 리튬-황 전지.

## 【청구항 22】

제 17 항에 있어서, 상기 IIIA족 금속은 Al, Ga, In 및 Tl로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 상기 IVA족 금속은 Si, Ge, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택되는 것인 고용량 리튬-황 전지.



【도면】

【도 1】

